

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-323735

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 11-128563

(71)Applicant :

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.05.1999

(72)Inventor :

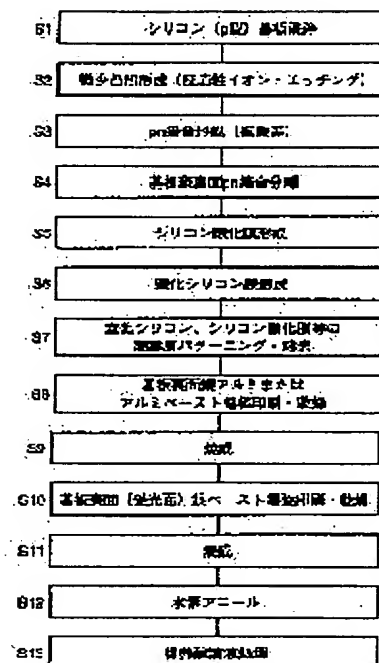
MORIKAWA HIROAKI  
IMADA KATSUHIRO  
KAWAMA YOSHITATSU  
ARIMOTO SATOSHI

## (54) PHOTOVOLTAIC DEVICE AND FABRICATION THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photovoltaic device in which electrodes can be formed finely by a structure wherein irregularities formed on the surface of a second conductivity type layer prevent an electrode metal reached to the surface of the second conductivity type layer from spreading along the surface thus preventing an electrode material from spreading along the surface of a diffusion layer.

**SOLUTION:** Cleaning process of a silicon substrate is conducted in step S1. In order to remove damage on the surface of the substrate caused by a slicing wire saw or contaminants on the surface caused by wafer slicing, surface of the substrate is etched using an alkaline aqueous solution of potassium hydroxide, or the like. Subsequently, a micro irregularities forming (reactive ion etching) process is conducted at S2. During this process, an area of about 10 cm square is subjected to reactive ion etching with chlorine gas under constant conditions of RF power to form micro irregularities having height (difference of height between the upper end of protrusion and the lower end of recess) of 2000 $\text{\AA}$  or less and width of 10000 $\text{\AA}$  or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-323735

(P2000-323735A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テーマコード(参考)

H 5 F 0 5 1

F

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-128563

(22) 出願日 平成11年5月10日 (1999. 5. 10)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 森川 浩昭

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 今田 勝大

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

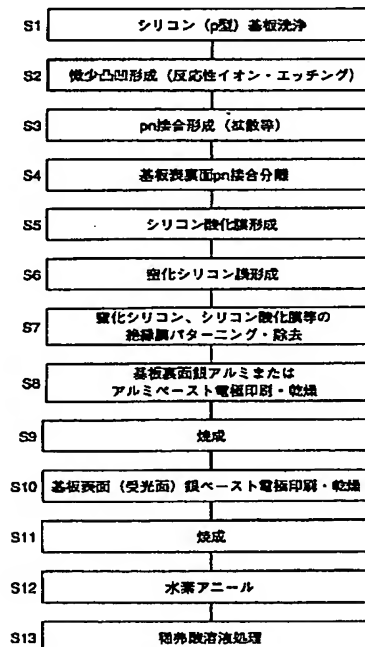
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力装置の製造方法及び光起電力装置

(57) 【要約】

【課題】 銀ペースト等の電極材料60をファイヤースルーさせて表面電極61を形成する光起電力装置において、拡散層20の表面に沿った電極材料60の広がりを防止し微細な表面電極61を形成できる太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 拡散層20の表面に所定の凹凸を形成することにより、拡散層20の表面に沿った電極材料60の広がりを防止する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1導電型基板上に第2導電型層、反射防止膜を積層形成し、該反射防止膜上の所定の位置に塗布した電極金属を焼成して、該反射防止膜を貫通し、該第2導電型層と電氣的に接続した表面電極を形成する光起電力装置の製造方法であって、該第2導電型層の表面に凹凸を形成する工程を含み、該凹凸により、該第2導電型層の表面に達した該電極金属が該表面に沿って広がるのを抑えることを特徴とする光起電力装置の製造方法。

【請求項2】 上記凹凸が、該第2導電型層を、反応性イオンエッチング法によりエッチングして形成することを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項3】 上記凹凸が、凸部の上端と凹部の下端との高さの差が20000Å以下で、隣接する凸部の上端の間の距離が10000Å以下であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項4】 上記表面電極の幅が、120μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項5】 上記表面電極の幅が、80μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項6】 上記表面電極を形成した後に、該第1導電型基板を、弗化水素酸又は弗化アンモニウムを含む水溶液に浸漬する浸漬工程を備えることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項7】 上記浸漬工程に前後して、水素を含む雰囲気中で、該第1導電型基板の熱処理を行うことを特徴とする請求項6に記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項8】 第1導電型基板と、第1導電型基板上に順次積層形成された第2導電型層と反射防止膜と、該反射防止膜上の所定の位置に塗布した電極金属を焼成し、該反射防止膜を貫通して該第2導電型層と電氣的に接続してなる表面電極とを備えた光起電力装置であって、該第2導電型層の表面が凹凸を有し、該凹凸が、該表面に沿った方向への該電極金属の広がりを抑えたことを特徴とする光起電力装置。

【請求項9】 上記表面電極の幅が、120μm以下であることを特徴とする請求項8に記載の光起電力装置。

【請求項10】 上記表面電極の幅が、80μm以下であることを特徴とする請求項8に記載の光起電力装置。

【請求項11】 上記凹凸が、凸部の上端と凹部の下端との高さの差が20000Å以下で、隣接する凸部の上端の間の距離が10000Å以下であることを特徴とする請求項8に記載の光起電力装置。

【請求項12】 上記反射防止膜が、膜厚350Å以上であることを特徴とする請求項8に記載の光起電力装置。

【請求項13】 上記反射防止膜の膜厚が、膜厚800Å以下であることを特徴とする請求項12に記載の光起電力装置。

【請求項14】 上記電極金属材料が、鉛、ボロン、シリコン及び酸素を含むガラス成分と、銀及び／又はアルミニウムを含む金属成分とからなることを特徴とする請求項8に記載の光起電力装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】 本発明は光起電力装置に関し、特に、ファイヤースルーにより電極を形成した光起電力装置において、表面電極を微細化するための製造方法及びその構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 図12は、特開平10-233548号公報に記載された太陽電池の製造工程断面図である。本製造工程によれば、まず、図12(a)に示すように、単結晶または多結晶のp型シリコン基板1を準備する。次に、図12(b)に示すように、p型シリコン基板1の表面を、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液又は弗化水素酸と硝酸の混合液等を用いて、約10~20μmエッチングする。この際、エッチング液の希釈率や混合比を変えることにより、p型シリコン基板1の表面に凹凸を形成し、入射光をp型シリコン基板1内に有効に取り込むための光閉じ込め構造であるテクスチャ（表面凹凸）を形成する。次に、図12(c)に示すように、例えば、リンを拡散させることにより、p型シリコン基板1の全面にn型拡散層2を形成する。通常、リンの拡散源としては、オキシ塩化リン（POCl<sub>3</sub>）が用いられる。このn型拡散層2のシート抵抗は数十Ω/□程度であり、深さは約0.3~0.5μmである。次に、図12(d)に示すように、表面のみにn型拡散層2を残すように、n型拡散層2をエッチングする。次に、図12(e)に示すように、p型シリコン基板1の裏面（n型拡散層2の対抗面）に、例えば、スクリーン印刷法でアルミニウムペースト3を印刷した後、700~900℃で数分~十数分、近赤外炉中で焼成する。これにより、アルミニウムペースト3から不純物としてアルミニウムがp型シリコン基板1中に拡散し、高濃度不純物を含んだp<sup>+</sup>拡散層4が形成される。このp<sup>+</sup>拡散層4は、一般に、BSF（Back Surface Field）層と呼ばれ、太陽電池のエネルギー変換効率の向上に寄与するものである。次に、図13(f)に示すように、n型拡散層2の表面に、窒化シリコン膜からなる反射防止膜5をCVD法等により形成する。次に、図13(g)に示すように、反射防止膜5上に直接、表面電極となる銀ペーストを印刷する。最後に、図13(h)に示すように、乾燥、焼成工程を行う。これにより、反射防止膜5である窒化シリコン膜が溶融し、銀ペースト6'が反射防止膜5を突き抜けてn型拡散層2に到達し、電氣的に接続される。か

かる方法は、一般にファイヤースルーと呼ばれている方法である。以上の工程により、太陽電池が完成する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】図13(h)に示す太陽電池では、電極6が形成された表面側は、太陽光の入射面となるため、太陽電池の変換効率を向上させるためには、電極6の面積をできるだけ小さくする必要があり、即ち、ファイヤースルー工程において、電極6の微細化が不可欠となる。しかし、電極6の形成をファイヤースルーで行う従来方法では、反射防止膜5上に印刷した銀ペースト6'の幅を狭くしても、最終的に形成される電極6の幅が銀ペースト6'の幅より広くなり、電極6の微細化には一定の限界があった。

【0004】かかる原因について、発明者らが検討した結果、反射防止膜5を貫通してn型拡散層2の表面に達した銀ペースト6'が、n型拡散層2の表面に沿って横方向に広がるために、銀ペースト6'の印刷幅を狭くしても、最終的に形成される電極6の幅が広がってしまい、電極の微細化が困難となっていたことを見出した。

【0005】これに対して、銀ペースト6'の粘度を大きくして、n型拡散層2表面における横方向の広がりを防止することも検討したが、かかる方法では銀ペースト6'の印刷に必要な時間が長くなるため、製造工程が長くなってしまうことが分かった。

【0006】そこで、本発明は、銀ペースト等の電極材料を用いて、ファイヤースルーにより表面電極を形成する太陽電池において、拡散層の表面に沿った電極材料の広がりを防止し、微細な電極形成を可能とした太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、発明者らは鋭意研究の結果、拡散層の表面に所定の凹凸を形成することにより、拡散層の表面に沿った電極材料の広がりを防止することができ、微細な電極を有する太陽電池の作製が可能となることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、第1導電型基板上に第2導電型層、反射防止膜を積層形成し、該反射防止膜上の所定の位置に塗布した電極金属を焼成して、該反射防止膜を貫通し、該第2導電型層と電気的に接続した表面電極を形成する光起電力装置の製造方法であって、該第2導電型層の表面に凹凸を形成する工程を含み、該凹凸により、該第2導電型層の表面に達した該電極金属が該表面に沿って広がるのを抑えることを特徴とする光起電力装置の製造方法である。このように、第2導電型層の表面に所定に凹凸を形成することにより、ファイヤースルーで第2導電型層の表面に到達した電極金属が、表面に沿った方向に延びるのを防止でき、微細な表面電極の形成が可能となる。また、このような第2導電型層の表面の凹凸は、入射光の反射率を低くする効果をも併せ持ち、光起電力装置の変換効率を向上させる。

【0009】上記凹凸は、反応性イオンエッチング法により、該第2導電型層をエッチングして形成することが好ましい。反応性イオンエッチングを用いることにより、表面に沿った方向に電極材料が延びるのを防止するのに有効な、表面の凹凸を容易することができる。

【0010】上記凹凸は、凸部の上端と凹部の下端との高さの差が20000Å以下で、隣接する凸部の上端の間の距離が10000Å以下であることが好ましい。

【0011】また、本発明は、上記表面電極の幅が120μm以下である光起電力装置の製造方法でもある。かかる微細電極を形成することにより、光入射面の有効面積が大きくなる。

【0012】また、本発明は、上記表面電極の幅が80μm以下の光起電力装置の製造方法でもある。かかる微細電極を形成することにより、光入射面の有効面積が大きくなる。

【0013】また、本発明は、上記表面電極を形成した後に、該第1導電型基板を、弗化水素酸又は弗化アンモニウムを含む水溶液に浸漬する浸漬工程を備えるものであっても良い。かかる工程を行うことにより、電極と拡散層との接触抵抗を低減することができるからである。

【0014】また、本発明は、上記浸漬工程に前後して、水素を含む雰囲気中で、該第1導電型基板の熱処理を行うものであっても良い。かかる工程を行うことにより、第2導電型層と反射防止膜との界面における界面準位密度を低減することが可能となる。

【0015】また、本発明は、第1導電型基板と、第1導電型基板上に順次積層形成された第2導電型層と反射防止膜と、該反射防止膜上の所定の位置に塗布した電極金属を焼成し、該反射防止膜を貫通して該第2導電型層と電気的に接続してなる表面電極とを備えた光起電力装置であって、該第2導電型層の表面が凹凸を有し、該凹凸が、該表面に沿った方向への該電極金属の広がりを抑えたことを特徴とする光起電力装置でもある。かかる光起電力装置では、表面電極を微細構造とすることができ、光入射面の有効面積を大きくして、光起電力装置の変換効率を高くすることができる。

【0016】また、本発明は、上記表面電極の幅が120μm以下である光起電力装置でもある。

【0017】また、本発明は、上記表面電極の幅が80μm以下である光起電力装置でもある。

【0018】上記凹凸は、凸部の上端と凹部の下端との高さの差が20000Å以下で、隣接する凸部の上端の間の距離が10000Å以下であることが好ましい。

【0019】上記反射防止膜は、膜厚350Å以上であることが好ましい。反射防止膜をかかると膜厚とすることにより、反射防止膜の膜質を改善することができるからである。

【0020】上記反射防止膜の膜厚は、膜厚800Å以下であることが好ましい。反射防止膜の膜厚が800Å

程度を超えると、第2導電型層の表面に形成した微小凹凸構造の効果が失われ、反射率が大きくなってしまう場合があるからである。

【0021】上記電極金属材料は、鉛、ボロン、シリコン、及び酸素を含むガラス成分と、銀、及び／又はアルミニウムを含む金属成分とからなることが好ましい。かかる金属材料を電極材料に用いることにより、ファイヤースルーに表面電極の形成が可能となるからである。

【0022】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 本発明の実施の形態1について、図1～4を参照しながら説明する。図1は、本発明の実施の形態1にかかる太陽電池の製造工程を示すフローチャートである。本実施の形態では、図1のフローチャートで、S1-S2-S3-(S4)-(S5)-S6-(S7)-S8-(S9)-S10-S11の順に太陽電池の製造を行う。ここで、括弧付の工程は、本発明の太陽電池の製造工程に本質的に必要とされるものではなく、これらの工程を付加することにより特性改善が図れるが、省略することも可能である工程を示す。また、図2は、図1の製造工程を示す太陽電池の製造工程断面図である。

【0023】図1の太陽電池の製造工程においては、まず、S1のシリコン基板の洗浄工程を行う。太陽電池の基板には、例えば、引き上げ法により製造される単結晶基板や、鋳造法により製造される多結晶シリコン基板が用いられるが、これらの基板は、インゴットからスライスされたままの状態で行われることが多い。この場合スライスに用いたワイヤーソー等の傷による基板表面ダメージ、ウエハスライスによる表面の汚染を取り除くために、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液、又は弗化水素酸と硝酸との混合液などを用いて、約10～20μm程度、基板表面をエッチングする。続いて、基板表面に付着した鉄などの重金属類の除去のために、塩酸と過酸化水素との混合液で洗浄する工程を行っても良い。なお、本実施の形態ではシリコン基板を用いた場合について説明するが、基板には、シリコン以外にGaAs、InP等、光起電力装置に使用される他の基板を用いることも可能である。

【0024】次に、S2の微小凹凸形成（反応性イオン・エッチング）工程を行う。かかる工程では、例えば、10cm角程度の面積に対して、塩素ガス（Cl<sub>2</sub>）を10～50cc、RFパワーを0.1～5W/cm<sup>2</sup>、圧力10～100mtorrの条件で、約10分程度、反応性イオンエッチングを行い、高さ（凸部の上端と凹部の下端との高さの差）が2000Å以下、幅（隣接する凸部の上端の間隔）が1000Å以下の微小凹凸を形成する。更に、塩素ガスに酸素ガスを10%程度混合することにより、エッチング速度を2倍程度に速くすることも可能である。また、SF<sub>6</sub>ガスを混入することにより、凹凸の高さと幅の比を変えることが可能であ

り、SF<sub>6</sub>ガスの混入量を増加させるほど、高さに対する幅の比を高くすることができる。

【0025】次に、S3のpn接合形成工程を行う。かかる工程では、p型シリコン基板上に、オキシ塩化リン（POCl<sub>3</sub>）を拡散させてn型拡散層を形成する。かかるn型層の形成は、リン、ヒ素等をイオン注入して形成しても構わない。なお、基板にn型シリコン基板を用い、その上にp型拡散層を形成して太陽電池を作製することも可能である。

【0026】次に、S4の基板表裏面pn接合分離工程を行う。かかる工程は、例えば、図12(c)(d)に示すように、p型シリコン基板全面にn型拡散層が形成された場合に、p型シリコン基板表面以外のn型拡散層を除去するために行われる工程である。従って、イオン注入によるp型シリコン基板の表面のみにn型注入層が形成される場合には、かかる工程は不要となる。また、リンが含まれる液体塗布材料、例えば、PSG（Phospho-Silicate-Glass）などをp型シリコン基板の表面のみにスピンコートして、適当な条件でアニールする拡散方法を用いるような場合にもかかる工程は不要である。もちろん、p型シリコン基板の裏面までn型拡散層が形成されている恐れのある場合には、本工程を採用することで、不要なn型拡散層を完全に除去できる。

【0027】次に、S5のシリコン酸化膜形成工程を行う。かかる工程では、S4でn型拡散層を形成したp型シリコン基板を、例えば、酸素中で、約800℃～1000℃で数分間、熱処理することにより、p型シリコン基板の表面、特にn型拡散層の表面に、例えば、約100～200Å程度のシリコン酸化膜を形成する。この工程により、n型拡散層の表面のみならず、対抗面のp型シリコン基板の裏面にもシリコン酸化膜が形成される。このように、シリコン酸化膜を形成することにより、n型拡散層の表面及びp型シリコン基板の裏面の欠陥密度（表面単位密度）を低減し、表面再結合が抑制され、この結果、太陽電池の特性が改善される。シリコン酸化膜は、SiH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスを原料としたプラズマCVD法により形成しても良い。

【0028】次に、S6の窒化シリコン膜形成工程が行われる。図1の工程では、窒化シリコン膜がシリコン酸化膜上に形成されるが、シリコン酸化膜は、太陽電池に本質的に必要とされるものではないので、窒化シリコン膜を、n型拡散層上に直接形成しても良い。この窒化シリコン膜は、反射防止膜として機能し、太陽電池の入射光に対する表面反射率を低減させ、入射光に対して発生する電流を大幅に増加させる（変換効率を向上させる）ことができる。窒化シリコン膜の厚さは、その屈折率にも依るが、例えば、約1.9～2.0程度の屈折率の場合、約700～800Å程度が適当である。この窒化シリコン膜の形成方法には、減圧熱CVD法やプラズマCVD法が用いられる。熱CVD法の場合、ジクロルシラ

ン( $\text{SiCl}_4, \text{H}_2$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )を原料とすることが多く、例えば、ガス流量の比が、 $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4, \text{H}_2 = 10 \sim 20$ 、反応室内の圧力が $0.2 \sim 0.5 \text{ Torr}$ 、基板温度が $760^\circ\text{C}$ の条件で成膜される。この方法では、高温熱分解のため、窒化シリコン膜中には殆ど水素は含まれず、 $\text{Si}$ と $\text{N}$ の組成比はほぼ化学量論的組成である $\text{Si}_3\text{N}_4$ となり、屈折率も、約 $1.96 \sim 1.98$ の範囲になる。従って、このような膜の場合、後工程で熱処理が加えられても膜質(膜厚、屈折率)が変化せず、極めて緻密な膜質であるという特徴を有する。

【0029】一方、プラズマCVD法で形成する場合は、原料ガスとしては、 $\text{SiH}_4$ と $\text{NH}_3$ の混合ガスを用いるのが一般的である。成膜条件は、例えば、ガス流量比 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 0.5 \sim 1.5$ 、反応室内の圧力 $1 \sim 2 \text{ Torr}$ 、温度が約 $300 \sim 550^\circ\text{C}$ で、プラズマ放電に必要な高周波電源の周波数としては約数百kHz以上の周波数が適当である。このプラズマCVD法の場合、熱CVD法に比べて低温成膜のため、窒化シリコン膜中には水素が含まれること、またガス分解がプラズマによるため $\text{Si}$ と $\text{N}$ の組成比も大きく変化させることができる等の特徴を有する。具体的には、ガス流量比、圧力、温度等の条件を変化させることで、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{H}$ の組成比が変化し、約 $1.8 \sim 2.5$ の間の屈折率を有する窒化シリコン膜を形成できる。このような膜質の場合、電極焼成工程等の後工程で熱処理が加えられた場合、窒化シリコン膜中の水素が離脱して、屈折率、膜厚が成膜直後の値から変化する場合がある。かかる場合には、あらかじめ後工程での熱処理による膜質変化を考慮して、成膜条件を決定すれば、太陽電池として必要な窒化シリコン膜を得ることができる。

【0030】次に、S7の窒素シリコン、シリコン酸化膜等の絶縁膜パターンニング、除去工程を行う。かかる工程は、例えば減圧CVD法で窒化シリコン膜を形成する場合、p型シリコン基板はその周辺の一部のみを固定する方法が取られることが多く、この場合、窒化シリコン膜はp型シリコン基板の全面に形成されてしまう。裏面に形成された窒化シリコン膜は、裏面電極を形成する際の妨げになる場合があるため、本工程で除去する。なお、裏面に形成された窒化シリコン膜を通して、ファイヤースルーにより裏面電極を形成する場合には、かかるS7工程は不要である。

【0031】次に、S8の基板裏面銀アルミまたはアルミペースト電極印刷、乾燥工程を行う。本工程は、銀アルミ又はアルミペーストからなる電極材料を、スクリーン印刷法で、p型シリコン基板の裏面にパターン印刷し、乾燥する工程である。

【0032】次に、S9の焼成工程を行う。本工程は、S8で印刷した電極材料を焼成する工程である。具体的には、乾燥空気中で、例えば、約 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ の温

度で約数十秒～数分間、加熱することで、p型シリコン基板とのオーミック接触を得るものであり、電極材料中のアルミニウムがシリコン基板中に拡散し、アルミニウム拡散層が形成される。

【0033】次に、S10の基板表面(受光面)銀ペースト電極印刷、乾燥工程を行う。本工程は、銀ペーストを、n型拡散層の上に形成した窒化シリコン膜上の所定の位置に直接、印刷し乾燥するものである。

【0034】次に、S11の焼成工程を行う。本工程は、S10の工程で印刷した銀ペーストの焼成を行う工程である。なお、ファイヤースルーが可能なガラス成分を含む銀ペースト、銀アルミ、又はアルミペーストを用いる限り、S9の工程は不要であり、S8およびS10で印刷、乾燥した各電極材料は、一括してS11により焼成を行い、窒化シリコン膜に対するファイヤースルーにより表面電極、裏面電極が同時に形成される。

【0035】かかるファイヤースルー工程を、図2を用いて説明する。図2(a)までの工程は、p型シリコン基板10の表面の凹凸を反応性イオンエッチングで形成する以外は、図12(a)～図13(f)に示す従来の工程と同じである。

【0036】図2(a)では、p型シリコン基板10の表面に、n型拡散層20、窒化シリコン膜50が形成され、また、裏面には、電極材料層30、アルミ拡散層40が形成されている。又、窒化シリコン膜50の上の所定の位置に、電極材料層60が印刷により形成されている。金属材料層60では、金属ペーストが絶縁膜(窒化シリコン膜50)を溶解、貫通する性質を有するものであるが、かかる性質を得るためには、金属ペースト中に混合するフリット状のガラスの成分がポイントとなる。例えば、ガラスの主成分として、鉛(Pb)5～30%、ボロン(B)5～10%、シリコン(Si)5～15%、酸素(O)30～60%の組成を基本とすることで、かかる性質を得ることができる。なお、本実施の形態では、これらのガラス成分に加え、ジエチレングリコール・モノブチルエーテル(Diethyleneglycol Monobutylether)、エチレングリコール・モノメチルエーテル(Ethyleneglycol Monomethylether)等を適量混合し、スクリーン印刷可能な所定の粘度に調整して用いた。

【0037】このようにして準備した基板を焼成することにより、ファイヤースルーが行われ、図2(b)に示すように、表面電極61は、窒化シリコン膜50やシリコン酸化膜70を溶解、貫通し、n型拡散層20と電気的に接続されることとなる。

【0038】ここで、プラズマCVD法により形成した窒化シリコン膜よりも、熱CVD法による形成した窒化シリコン膜の方が膜質が緻密であり、ファイヤースルーを行うことが困難であることが予測されるが、本実施の形態によれば、かかる成膜方法にかかわらず、いずれの窒化シリコン膜に対しても、容易に表面電極のオーミッ

ク接触を得ることができる。図2に示す構造で、実際に太陽電池を作製し、その特性、特にファイヤースルーで充分な低抵抗のオーミック接触が得られているかの目安になる、フィルファクター(F F)を実験的に調べた。この実験は、基板としては鋳造法による多結晶シリコン、n型拡散層20はオキシ塩化リン(POC13)リン拡散法、窒化シリコン膜50の成膜方法は、プラズマCVD法を用いたものである。電極の焼成は、図2中の、電極30と電極60を同時に焼成しており、乾燥空气中で実施した。また、焼成温度(ピーク値)は760℃で、ピーク温度の保持時間は22秒とした。この結果、0.76以上のフィルファクターが得られており、ファイヤースルーにより十分に低抵抗な表面電極のオーミック接触が形成されていることが分かった。

【0039】次に、S12の水素アニール工程を行う。本工程は、窒化シリコン膜又はシリコン酸化膜と、n型拡散層との界面における界面単位密度の低減に寄与するものである。具体的には、例えば、水素ガス：窒素ガス=1：9の混合ガスで、約30分間、約400～450℃の条件でアニールを行う。かかるS12工程を行うことにより、発生する電流が10mV程度向上することをを確認した。なお、S12とS13の工程の順番を入れ替えて行っても構わない。

【0040】最後に、S13の希弗酸溶液処理工程を行う。かかる工程では、太陽電池を弗化水素酸(HF)水溶液中(HF1に対して純水10の割合より希釈されたもの)に浸漬する。浸漬後は、純水で十分に洗浄し、乾燥させる。S11の焼成直後のフィルファクター値は、0.65程度と非常に低い値を示したが、S13の工程を行った結果、著しく改善されることが見出された。かかる工程では、弗酸水溶液浸漬処理の前後において、電極自体の比抵抗は、 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と全く変化がないのに対して、接触抵抗率は、処理前が $2.68 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ であったものが、処理後には $2.60 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ と2桁も低くなっている。このようにフィルファクターが改善されるのは、窒化シリコン膜をファイヤースルーした場合、焼成条件によっては電極とn型拡散層の界面に接触抵抗を増加させるガラス成分が偏析する場合があります、これが、弗化水素酸浸漬処理により取り除かれるためと考えられる。

【0041】即ち、本工程は、窒化シリコン膜をファイヤースルーして電極形成を行う場合に、極めて広範な電極焼成条件での太陽電池製造を可能とすると共に、歩留り改善にも大きく寄与するものである。また、本工程では、弗化水素酸の水溶液に、完成した太陽電池を浸漬するため、例えば反射防止膜である窒化シリコン膜がエッチングされてしまうことが懸念されるが、少なくともHF1に対して純水10の割合で希釈された弗化水素酸を用いれば、熱CVD法、プラズマCVD法のいずれの方法により作製した窒化シリコン膜においても、窒化シリ

コン膜がエッチングされ太陽電池の反射率が変化することは全く認められなかった。また、かかる工程で、大きく電極の付着力が低下することもなく、通常の方法で太陽電池モジュールを作製するにおいて、何らの問題も生じないことが確認された。

【0042】なお、ここでは弗化水素酸を用いた場合について説明したが、ガラス成分を溶解する性質のエッチング液であればこれに限ったものではなく、例えば、弗化アンモニウム水溶液を用いても同様の効果を得ることができる。また、本実施の形態では、太陽電池について説明したが、本実施の形態にかかる方法は、これ以外の光起電力装置にも適用することが可能である。

【0043】特に、本実施の形態では、S2の微小凹凸形成工程と、S10の基板表面銀ペースト電極印刷、乾燥工程を組み合わせることにより、ファイヤースルーを用いて形成した表面電極の電極幅を微細化することが可能となる。図3は、表面電極の幅(グリッド幅)のテクスチャ形成方法依存性を示したものである。図3から分かるように、ウェットエッチング、即ち、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液あるいは弗化水素酸と硝酸の混合液などを用いて形成した約10～20μm程度の凹凸構造のn型拡散層上に形成した表面電極の幅は約140～200μm程度であるが、反応性イオンエッチング法により形成した数μm程度の微小凹凸構造のn型拡散層上に形成した表面電極の幅は約110～140μm程度と細くなっている。図4(a)は、ウェットエッチングを用いた場合の電極の顕微鏡写真であり、電極幅は約170μmとなっている。一方、図4(b)は、反応性イオンエッチングを用いた場合の電極の顕微鏡写真であり、電極幅は120μm程度と細線化されている。顕微鏡写真の原本は、別途、参考資料として、物件提出書により提出する。なお、反応性イオンエッチング法により形成した数μm程度の微小凹凸構造を用いることにより、表面電極の幅を、120μm以下、特に80μm程度とすることができる。

【0044】これは、n型拡散層の表面に形成された微細な凹凸によって、乾燥直前の銀ペーストのレベリングを妨げられたためであり、換言すると、n型拡散層の表面が所定の凹凸を有することにより、銀ペーストが、n型拡散層の表面に沿って横方向に延びてレベリングするのを防止し、電極幅の細線化が可能となったものと考えられる。このように、表面電極を微細化することにより、受光面において電極の影となって発電に寄与できなかった無効面積が低減され、太陽電池の変換効率を向上させることが可能となる。

【0045】実施の形態2. 本発明の実施の形態2について、図5～11を参照しながら説明する。本実施の形態は、図1において、S5の工程(シリコン酸化膜形成工程)を行わずに、S6の工程(窒化シリコン膜形成工程)を行うものである。



【0046】n型拡散層の表面の凹凸が大きな場合、例えば、図5は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液あるいは弗化水素酸と硝酸の混合液などを用いたウェットエッチングにより、約10～20μm程度の凹凸構造を形成した場合の、n型拡散層の表面の凹凸構造を示したものである。図中、1はp型シリコン基板、2はn型拡散層、5は反射防止膜である。反射防止膜5には、約700～800Å程度の膜厚の窒化シリコン膜を用いた。

【0047】図6は、図5の構造における入射光の波長と、反射率の関係である。図6から明らかなように、ウェットエッチングして凹凸構造を形成した基板においては、反射防止膜5を形成することにより、大幅に反射率が低減できることがわかる。これにより、発生電流を増加させ、変換効率を向上させることが可能となる。

【0048】図7は、反応性イオンエッチング法により形成した、数ミクロンオーダの微小凹凸構造であり、10はp型シリコン基板、20はn型拡散層、50は反射防止膜である。反射防止膜5には、約700～800Å程度の膜厚の窒化シリコン膜を用いた。また、図8は、図7の構造における入射光の波長と、反射率の関係である。

【0049】図8から明らかなように、かかる構造では、反射防止膜50を形成しない状態でも、十分に反射率は低い値となっている。即ち、n型拡散層20の表面がかかる微小凹凸構造を有することにより、十分に入射光の反射を抑えることが可能となる。従って、反射防止膜50を形成しない場合でも、十分に発生電流を増加させることができ、変換効率の向上が可能となる。

【0050】一方、p型シリコン基板10の結晶性によっては、例えば多結晶シリコン基板のような場合、プラズマCVDで形成した窒化シリコン膜を用いることにより、基板内部の結晶欠陥が水素によりパッシベーションされ、発生電流を増加させることが可能になることが知られている。

【0051】図9は、プラズマCVDで形成した窒化シリコン膜の膜厚と、多結晶シリコン基板における内部量子効率の関係である。図9から明らかなように、窒化シリコン膜の膜厚を少なくとも350Å程度形成すれば、内部量子効率がほぼ一定の値となっている。即ち、窒化シリコン膜を少なくとも350Å程度堆積させれば、かかる窒化シリコン膜の結晶性が十分に改善されると考えられる。

【0052】次に、図7に示す微小凹凸構造では、反射防止膜50を形成しない状態でも十分に反射率は低減されていたが、微小凹凸のサイズや均一性によっては、反射防止膜50を約700～800Å程度形成すると却って反射率が大きくなってしまふ場合もある。

【0053】図10は、p型シリコン基板10上に、n型拡散層20を形成し、更に、膜厚の厚い窒化シリコン

膜からなる反射防止膜50を形成した場合である。このように、窒化シリコン膜50の膜厚が厚くて、n型拡散層20の表面の凹凸を反射防止膜50が埋めてしまう場合には、図11に示すように、反射防止膜50の形成により、却って反射率が増加し、微小凹凸構造の効果が十分に発揮できないこととなる。

【0054】即ち、微小な凹凸の場合、反射防止膜50を形成しない場合と反射防止膜50を形成した場合とで同程度の反射率が得られるのは、反射防止膜50の膜厚を薄くした場合である。図7は、反射防止膜50を350Å程度形成した場合であり、反射率は図8に示すようになる。図8では、反射防止膜50を形成した場合としない場合とで、ほぼ同程度の反射率が得られている。更には、図9から分かるように、水素パッシベーションの効果も十分に得られている（図9中、膜厚350Åのグラフ参照）。

【0055】換言すれば、反射防止膜50としての効果を得るためには、n型拡散層20の表面の凹凸のサイズや均一性によって、反射防止膜50の膜厚を変えることが必要となる。反応性イオンエッチングで形成した微小な凹凸構造では、少なくとも350Å程度の反射防止膜50を形成しておけば、反射防止効果と水素パッシベーションの効果が十分得られるが、凹凸のサイズによっては、反射防止膜50の膜厚が約800Å程度になると、逆に微小な凹凸の効果が低減され、反射率が大きくなってしまふこととなる。なお、プラズマCVDで形成するシリコン酸化膜においても同様な効果が得られる。

【0056】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、基板表面に微小な凹凸を形成し、その上に形成した絶縁膜をファイヤースルーして表面電極を形成することにより、表面の微小な凹凸により表面電極の横方向の広がりを防止することができ、微細な表面電極の形成が可能となる。

【0057】また、表面に形成した微小な凹凸により、反射率を大幅に低減することが可能となり、光起電力装置の変換効率を向上させることが可能となる。

【0058】また、窒化シリコン膜を形成することにより、シリコン基板内部の結晶欠陥が水素によりパッシベーションされ、発生電流を増加させ、光起電力装置の変換効率を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1にかかる製造工程のフローチャートである。

【図2】 本発明の実施の形態1にかかる窒化シリコン膜をファイヤースルーすることにより製造される太陽電池の断面図である。

【図3】 グリッド幅のテクスチャ形成方法依存性を示すグラフである。

【図4】 表面電極の顕微鏡写真である。

【図5】 ウェットエッチングした基板上に窒化シリコン膜を形成した場合の断面図である。

【図6】 反射防止膜のある場合とない場合の反射率を示すグラフである。

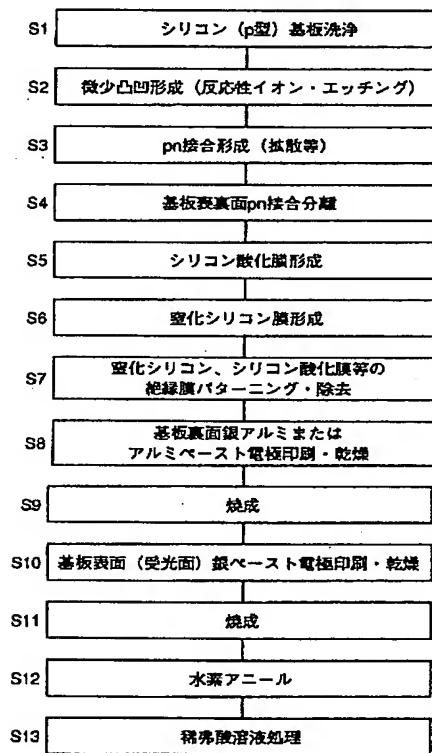
【図7】 反応性イオンエッチングした基板上に窒化シリコン膜を形成した場合の断面図である。

【図8】 反射防止膜のある場合とない場合の反射率を示すグラフである。

【図9】 反射防止膜の膜厚を変化させた場合の内部量子効率を示すグラフである。

【図10】 窒化シリコン膜を厚く形成した場合の断面図である。

【図1】



\*【図11】 反射防止膜のある場合とない場合の反射率を示すグラフである。

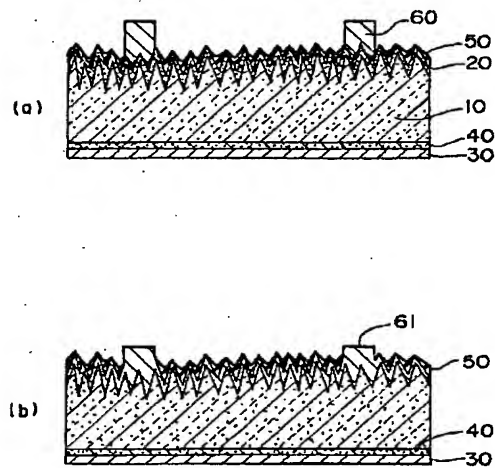
【図12】 従来のファイヤースルーを用いて表面電極を形成する太陽電池の製造工程断面図である。

【図13】 従来のファイヤースルーを用いて表面電極を形成する太陽電池の製造工程断面図である。

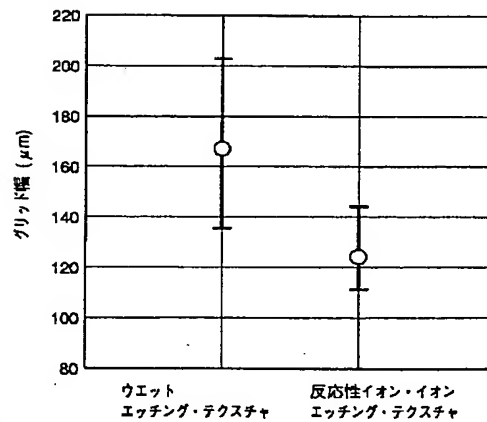
【符号の説明】

- 1、10 p型シリコン基板、2、20 n型拡散層、3、30 銀アルミ又はアルミペースト電極、4、40 アルミの拡散したp型拡散層、5、50 窒化シリコン膜、6、60 銀ペースト電極、6'、61 表面電極、70 シリコン酸化膜。

【図2】



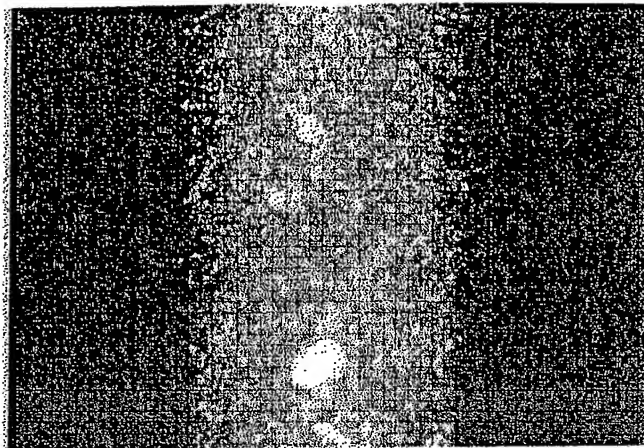
【図3】



グリッド幅のテクスチャ形成方法依存性

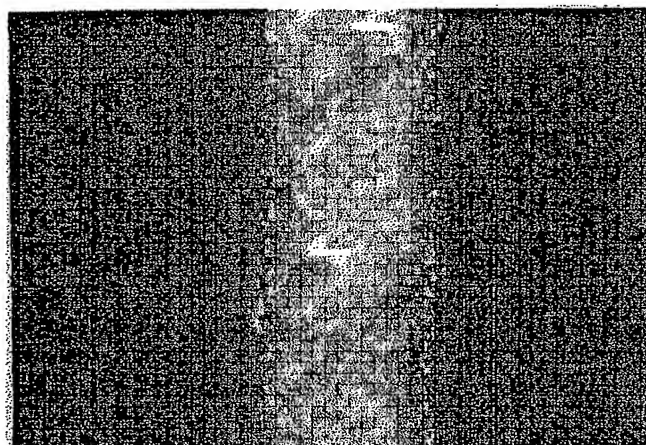
【図4】

(a)



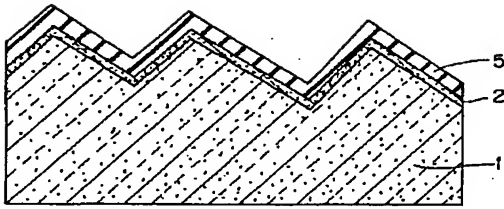
170  $\mu\text{m}$

(b)

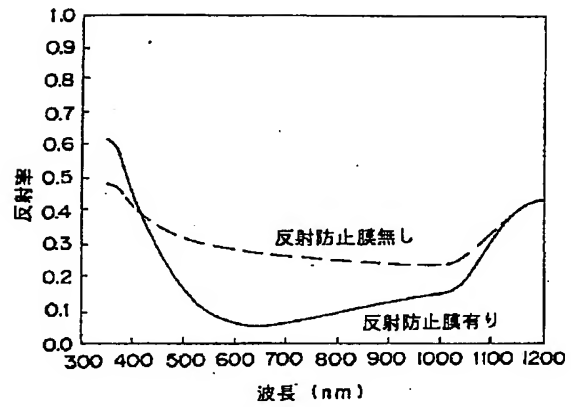


120  $\mu\text{m}$

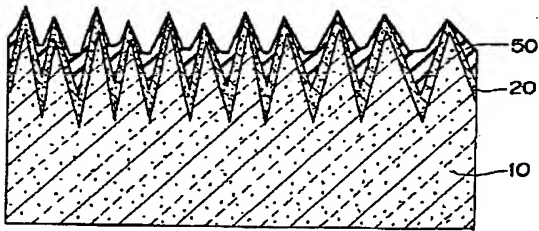
【図5】



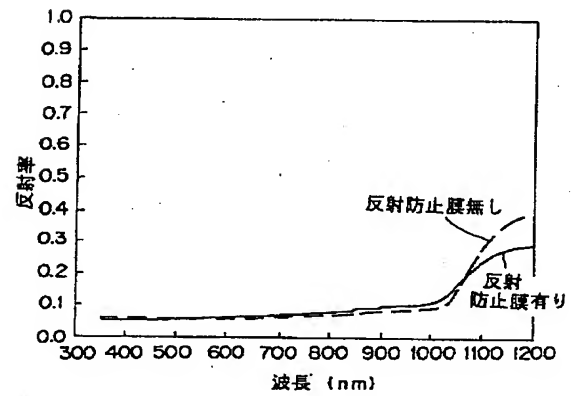
【図6】



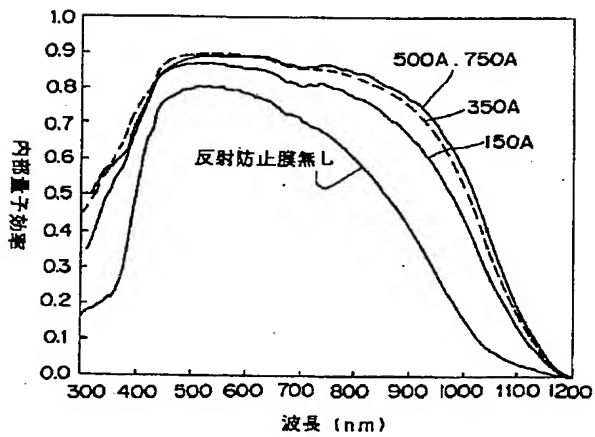
【図7】



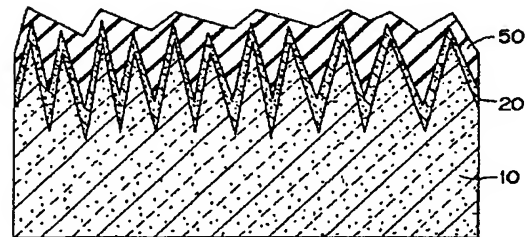
【図8】



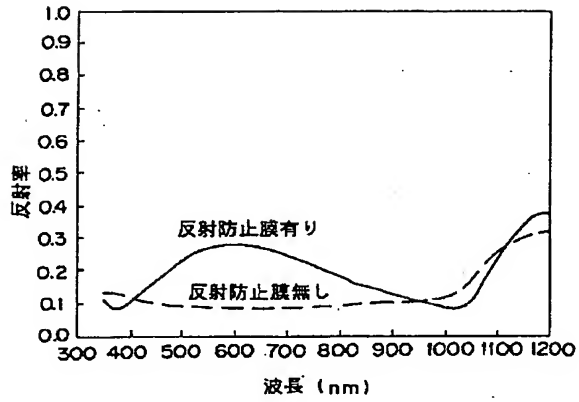
【図9】



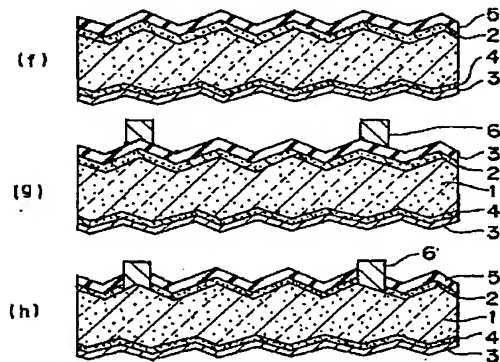
【図10】



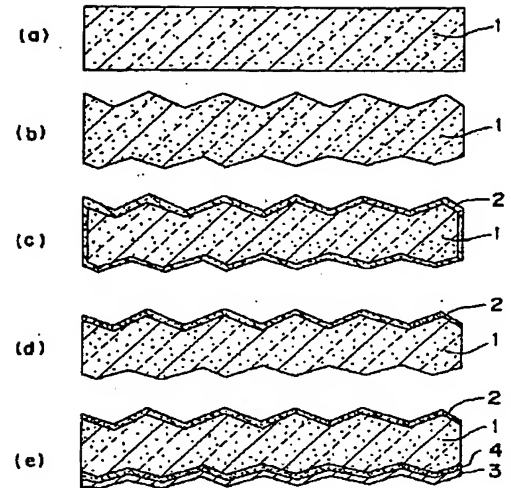
【図11】



【図13】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 川間 吉竜  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 有本 智  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内  
Fターム(参考) 5F051 CB30 DA03 FA10 FA13 GA04  
GA14 GA20 HA03

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

